

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62079831  
PUBLICATION DATE : 13-04-87

APPLICATION DATE : 04-10-85  
APPLICATION NUMBER : 60222229

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : KAWAHITO MIDORI;

INT.CL. : B01D 53/22

TITLE : GAS PERMEATION FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To improve the permeability of the gas by forming the titled film adding a perfluoride emulsion having a large oxygen solubility to a base material made of either a specific 1-substd. polyacetylene or a specific 1,2-substd. polyacetylene or both of them.

CONSTITUTION: Either 1-substd. polyacetylene or 1,2-substd. polyacetylene which has a group or an atom selected among a halogen atom, an alkyl, a halogenated alkyl, a phenyl and an organosilyl groups or the both of them is dissolved in an aromatic solvent.

Whereas, an appropriate amount of a peroxide and a surface active agent are added to a halogenated hydrocarbon, and the obtd. dispersion is treated with a supersonic wave, and the necessary amount of the obtd. treated dispersion is added to a solvent solution of the prescribed polyacetylene. And, the obtd. dispersion is formed in a thin film according to a casting method or a water surface development method.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-79831

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
B 01 D 53/22

識別記号 庁内整理番号  
H-8314-4D

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 気体透過膜

⑯ 特 願 昭60-222229

⑰ 出 願 昭60(1985)10月4日

⑱ 発 明 者	浅 川 史 朗	川崎市多摩区東三田3丁目10番1号	松下技研株式会社内
⑲ 発 明 者	斉 藤 幸 廣	川崎市多摩区東三田3丁目10番1号	松下技研株式会社内
⑳ 発 明 者	川 人 美 登 利	川崎市多摩区東三田3丁目10番1号	松下技研株式会社内
㉑ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
㉒ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

気体透過膜

2. 特許請求の範囲

(1) ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、フェニル基、オルガノシリル基よりなる群から選ばれた基または原子を置換基として有する1置換ポリアセチレンと1,2置換ポリアセチレンのいずれか一方または両方からなる母材に、酸素溶解性の大きな過弗化物乳剤を添加してなることを特徴とする気体透過膜。

(2) 過弗化物乳剤が、パーフルオロデカリン、パーフルオロテトラヒドロフラン、パーフルオロトリブチルアミンより選ばれた一種類またはその混合物から成る乳剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の気体透過膜。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は空気から酸素を濃縮分離する場合に特に好適な気体透過膜に関するものである。

従来の技術

近年、低濃度酸素、すなわち含有酸素濃度が21%以上40%程度のいわゆる酸素富化空気の利用技術の開発が盛に行なわれている。これらの酸素富化空気は、燃焼システムに於ける省エネルギー化、あるいは医療分野における酸素療法、その他汚泥処理、化学工業における酸化プロセスでの利用などさまざまな用途が期待されている。この酸素富化空気の製造法に関しては、経済性、安全性、取扱いの容易さなどから、いわゆる気体透過膜による膜分離法が脚光を浴びている。気体の分離濃縮において、用いられる気体透過膜に対し要求される性能のポイントは、目的とする気体の透過係数、及び他の気体との分離における選択性の大きなことである。特に燃焼システムの省エネルギー化を目的とした酸素富化空気の製造などの場合には、大量の空気量が必要で、より透過係数の大きい膜材料が必要となってくる。従来より透過係数の大きい材料としては、ポリジメチルシロキサン(いわゆるシリコンゴム)が良く知られており

$\bar{P}_{O_2}$  (酸素透過係数)  $\sim 6 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  の値を有している。この材料の成膜性を改善し、実用に供するための技術は既に幾つか提案、実用化されている。たとえば、特開昭51-89564号公報、特開昭56-28605号公報、特開昭56-26506号公報などである。

発明が解決しようとする問題点

しかしながらより小面積で大量の空気を処理し、大幅なコスト低減を図るためにはこれらのオルガノシロキサン系の膜材料より更に透過の秀れた材料が望まれている。

本発明は前記従来の欠点を解消するもので、透過性の優れた気体透過膜を得ることを目的とするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は前記目的を達成するもので、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、フェニル基、オルガノシリル基より成る群から選ばれた基または原子を置換基として有する1置換ポリアセチレンと1, 2置換ポリアセチレンのいずれ

1, 2-ジ置換アセチレンなどであり、特に嵩高い置換基を有するものが、気体透過性にすぐれる。

これらのポリマーは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒に易溶であり、通常の方法により、これらの高分子を含む溶液から、キャスト法、水面展開法などによって容易に薄膜を得ることが出来る。得られた薄膜は、多孔性基材に移しとられ、複合化される。あるいは多孔性基材を前記高分子溶液に含浸させても良い。ところがこのようにして得られた薄膜は、その透過特性がしばしばもとの材料が有する値より低下していることが認められた。例えば、典型的な例を挙げると、五塩化タンタルを用い、トルエン中で重合させたポリ1-メチル-2-トリメチルシリルアセチレン(分子量、約120万)は、透過特性の初期値が、 $\bar{P}_{O_2} \approx 7 \times 10^{-7} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、 $\bar{P}_{O_2} / \bar{P}_{N_2} = 1.8$ を示した。一方、この材料をベンゼンに溶解し、この溶液から水面に展開して得られた膜をポリプロピレン多孔膜上に移しとり測定

かまたは両方を母材とし、これに酸素溶解性の大きな過弗化物乳剤を添加してなることを特徴とする気体透過膜を提供するものである。

作用

本発明はポリアセチレンに酸素溶解性の大きな過弗化物乳剤を添加することによって透過性の優れた気体透過膜を実現することができる。

本発明に有用なポリアセチレン類としては、ポリメチルアセチレン、ポリエチルアセチレン、ポリ-n-プロピルアセチレン、ポリ-iso-プロピルアセチレン、ポリ-n-ブチルアセチレン、ポリ-tert-ブチルアセチレン、ポリヘプテン、ポリオクテンなどのアルキル置換ポリアセチレン、ポリトリメチルシリルアセチレン、ポリトリエチルシリルアセチレンなどのオルガノシリル置換アセチレン、ポリフェニルアセチレン、ポリ1-クロロ-2フェニルアセチレンなどのフェニル置換アセチレン、ポリ-2-ヘキシン、ポリ1-メチル-2-トリメチルシリルアセチレン、ポリ-1, 2-ビス(トリメチルシリル)アセチレンなどの

すると、 $\bar{P}_{O_2}$  (換算値)  $= 2 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、 $\bar{P}_{O_2} / \bar{P}_{N_2} = 2.5$ と変化した。あるいは多孔基材に含浸し、50℃程度に熱処理して得られた膜も、同程度の変化を示した。この傾向は、特に高透過性のポリアセチレン類で顕著であり、且つ、表面積の大きい形状にする程顕著であった。

このような現象が、どのような原因に依るかを詳しく調べた結果、しばしば処理過程、もしくは基材として用いた多孔膜中に存在する各種の充填材による影響が一因であると判明した。すなわち嵩高い置換基を有する筈のかゝったポリアセチレンに有っては、通常吸蔵し難いと考えられる分子を容易に吸蔵してしまうことが判明した。しかも一端吸蔵された分子は、その分子を溶解するような溶媒などで抽出しない限り、安定にこのポリマー中に存在していることが判明した。そこで本発明者らは、吸蔵させる分子として、酸素溶解性が大きく、人工血液などで用いられる過弗化物乳剤を用いたところ、酸素透過性にすぐれ、且つ酸素選択透過能の大きい気体透過膜を得ることが出来

た。

此処で用いられる過弗化物としては、高弗素化されたハイドロカーボン、アルコール、エーテルカルボン酸アミンなど、一般に良く知られているように、表面張力が小さく、従って気体透過性にすぐれた弗化物ならどれでも利用することが可能である。またこれら単分子だけでなく、パーフルオロカーボンオリゴマーも好適であった。特に秀れたものとしては、既に人工血液として用いられているパーフルオロデカリン、パーフルオロテトラヒドロフラン、パーフルオロトリブチルアミンなどが好適であった。これらの過弗化物をポリアセチレンに吸蔵させる場合、単にこれら過弗化物をポリマー中に単独で混入させるよりも、これらを適当な界面活性剤で、乳化させて混入させる方がより効果があることが分かった。これは膜中で、過弗化物を載る程度の集合体として存在させる方が良いためかも知れない。乳化させる物質としては、中性の界面活性剤ならばどのようなものでも使用しうるが、例えば、ポリオキシエチレンノボ

リオキシプロピレンブロック共重合体（商品名ブルロニック：旭電化機製）が好適であった。

これらの過弗化物乳剤をポリアセチレンに吸蔵させる方法は特に限定されるものではないが、例えば、過弗化物および界面活性剤を、ハロゲン化炭化水素やテトラヒドロフラン中に適量入れ、超音波処理し、この分散液を予め調整されたポリアセチレンの溶液に必要量添加し、キャストすることにより複合膜として得ることが出来る。過弗化物のポリアセチレンに対する含有比は、1～80%、好ましくは2～45%であった。このようにして得られた複合膜は、ポリアセチレンの特異な吸蔵能力によって安定で、他の酸素キャリアーを多孔膜に含浸して成るようないわゆる液膜にくらべ著しい特性向上が発揮された。

#### 実施例

以下本発明を幾つかの実施例を用いて詳述する。本発明は以下に述べる実施例に限られるのではなく、上述のごとき組合せの系において充分な効果が得られることは言う迄も無い。

#### <実施例-1>

ポリアセチレンとして、ポリ-1-メチル-2-トリメチルシリルアセチレン ( $\bar{M}_w$ :~120万)を用いた。このポリマーのテトラヒドロフラン5%溶液を調整した。別にパーフルオロブチルアミン、界面活性剤ブルロニックLE-44を等量テトラヒドロフランに分散、超音波処理を20分間行なった。乳剤を高分子溶液に加え、少し白色化する迄添加した。(高分子に対し、約0.1倍量)この溶液をガラス板上にキャストし、フィルム化した。このフィルムの気体透過膜を調べたところ、酸素透過係数が、 $2.5 \times 10^{-8}$  ( $\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )、 $\alpha = 5.5$ を示した。

#### <実施例-2>

ポリマーとして、ポリ-1-ブチルアセチレン ( $\bar{M}_w$ :~40万)を用い、過弗化物としてパーフルオロテトラヒドロフラン、活性剤としてポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル(理研ビタミン社製)を用い、実施例-1と同様の方法でフィルムを作成した。このフィルムの酸素透過性

は、 $4.8 \times 10^{-8}$  ( $\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )、 $\alpha = 4.2$ を示した。

#### 発明の効果

以上要するに本発明は嵩高い置換基を有し、歪のかかったポリアセチレンに過弗化物乳剤を混入してなる気体透過膜を提供するもので、気体透過性に極めて優れる利点を有する。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名